

高性能铜合金热力学数据库的开发及其在材料设计中的应用

刘兴军^{1,2}, 王翠萍^{1,2}, 甘世溪^{1,2}, 大沼郁雄³, 贝沼亮介³, 石田清仁³

(1. 厦门大学 材料学院, 厦门 361005; 2. 厦门大学 圣诺有色金属研究院, 厦门 361005;
3. 日本东北大学 工学部 材料科学系, 仙台 980-8579)

摘 要: 利用相图计算(CALPHAD)方法, 采用亚规则溶体模型描述溶体相的吉布斯自由能, 采用亚点阵模型描述金属间化合物和有序相的吉布斯自由能, 并结合相平衡和热力学性质的实验数据, 优化与计算 Cu-X 二元系以及 Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Co、Cu-Mo 和 Cu-W 基各三元系的相图, 获得自洽性良好的热力学参数, 并建立铜合金热力学数据库。该数据库可以提供稳定和亚稳的相图计算、相分数计算、液相面计算、热力学性质的计算等多种信息, 为外推计算铜基多元合金系的相平衡提供理论基础, 并为高性能铜合金材料的设计及制备提供重要的理论指导。

关键词: 铜合金; 相图; 热力学计算; 材料设计

中图分类号: TG113.14

文献标志码: A

Development of thermodynamic database for copper base alloy systems and its application in material design

LIU Xing-jun^{1,2}, WANG Cui-ping^{1,2}, GAN Shi-xi^{1,2}, I. Ohnuma³, R. Kainuma³, K. Ishida³

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Institute of Advanced Nonferrous Metal Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aoba-yama 6-6-02, Sendai 980-8579, Japan)

Abstract: A thermodynamic database on the phase equilibria of the copper base alloys, including Cu-X binary system and Cu-Fe, Cu-Ni, Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Mo and Cu-W base ternary systems were developed by the calculation of phase diagrams (CALPHAD) method. The Gibbs free energies of the solution phases were described by subregular solution model with the Redlich-Kister equation, and the Gibbs free energies of the intermetallic compounds were described by sublattice model. The thermodynamic parameters describing the Gibbs energies of different phases were evaluated by optimizing the experimental data of phase equilibria and thermodynamic properties. The present thermodynamic database can provide much information, such as stable and metastable phase equilibria, phase fraction, liquidus projection and various thermodynamic quantities, which is expected to play an important role in the design of copper base alloys.

Key words: Cu alloys; phase diagram; thermodynamic calculation; materials design

铜合金由于具有优良的导电和导热性能, 以及较高的强度和良好的塑性等优良综合性能, 作为功能材

料和结构材料已广泛应用于电子、电器和电子封装等众多领域, 如电阻焊电极、开关触桥、电子电路中的

基金项目: 国家高新技术研究发展计划资助项目(2009AA03Z101); 国家科技部国际科技合作项目(2009DFA52170); 国家自然科学基金资助项目(51031003)

收稿日期: 2011-05-10; **修订日期:** 2011-07-20

通信作者: 刘兴军, 教授, 博士; 电话: 0592-2187888; E-mail: mylermm@163.com

基板及导线材料等。近年来,随着电子产品的小型化和集成化,将对铜合金性能提出更高的要求,以满足其产品的设计要求。通常新型铜合金的开发采用“试错法”(Trial and error)来实现,即材料开发人员通过大量的实验和经验来选择材料的成分、稳定工艺参数等。这样既消耗了大量的人力和物力,又不利于系统地探讨材料改性的机理。因此,20 世纪后期,材料科学家提出了带有预测性的材料设计理念,其目的在于“通过理论与计算来预测新材料的组分、结构和性能”以及“通过理论来‘订做’具有特定功能的新材料”。

相图作为材料设计的“地图”,对新型铜合金材料的开发具有重要的指导意义。相图计算的 CALPHAD 技术^[1]是通过建立热力学模型来计算体系的相图和热力学性质,其特点是通过二元和三元等低组元系的实验数据为主建立的热力学模型和多元系的少量关键实验数据相结合,可以预测实用多元合金的相平衡性质、热力学性质、组元的活度和蒸汽压、相变驱动力等合金的性质等。CALPHAD 方法已经成为多元合金设计的有效手段,并且已广泛应用于新型材料的设计和开发^[2],为了开发高性能铜基合金材料,建立铜基合金相图的热力学数据库实现铜基合金的成分与组织的精确设计,将是一项具有重要理论价值的研究工作。

本研究利用相图计算(CALPHAD)方法,结合各种相平衡和热力学性质的实验数据,建立 Cu-X 二元系以及 Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Co、Cu-Mo 和 Cu-W 基各三元系的热力学数据库,为新型铜基合金的成分和组织设计提供重要的理论指导,同时也为铜基合金的动力学计算提供基础的热力学参数。

1 相图计算热力学模型

在进行相图计算和热力学评估时,首先要选择合理的热力学模型。下面分别就本研究中所涉及到的纯组元、液相和端际固溶体相、化学计量比化合物、金属间化合物溶体相、有序相等所选用的热力学模型进行阐述。

1.1 纯组元

对于纯组元,由于 Gibbs 自由能的绝对值无法确定,但选定参考态(通常以 298.15 K 和 0.1 MPa 大气压下纯固态元素稳定态的摩尔始值为参考态),即稳定元素参考态(Stable element reference, SER),通常以

$H_i^{\text{SER}}(298.15 \text{ K})$ 表示。其相对于参考态的差值(ΔG)具有重要的物理意义,则任一元素 i 以 ϕ 相存在时的 Gibbs 自由能就可以表示为

$${}^0G_i^\phi(T) = G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}} \quad (1)$$

通常,恒压热容 C_p 与温度之间的关系可表示为

$$C_p = a + bT + cT^{-1} + dT^2 + eT^3 \quad (2)$$

恒压下,根据热力学函数之间的关系式, Gibbs 自由能和温度的关系可用下式表示:

$$G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (3)$$

事实上,式(2)仅适用于一个有限的温度范围,为避免式(3)中的参数过多,通常采用划分温度区间的方法。各温度区间内 C_p 和 Gibbs 自由能的表达式的形式相同,但参数值不同。而在温度间断处, Gibbs 自由能和 C_p 值都被规定为连续的,并且温度区间的划分须有理论根据,不能随意划分。

本研究中,涉及到的纯组元的 Gibbs 自由能函数均取自 Dinsdale^[3]评估和优化的 SGTE 元素数据库。

1.2 液相和端际固溶体相

液相和端际固溶体相都是采用亚正规溶体模型描述的,其摩尔 Gibbs 自由能表示为

$$G_m^\phi = \sum_i {}^0G_i^\phi x_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + {}^E G_m^\phi + {}^{\text{mag}} G^\phi \quad (4)$$

式中: x_i 为液相中组分 i 的摩尔分数; ${}^0G_i^\phi$ 为纯组分 i 的液相摩尔 Gibbs 自由能; ${}^E G_m^\phi$ 为液相的摩尔过剩自由能。

二元系的 ${}^E G_m^\phi$ 用 Redlich-Kister^[4]多项式描述:

$${}^E G_m^\phi = x_i x_j [L_{i,j}^0 + L_{i,j}^1 (x_i - x_j) + L_{i,j}^2 (x_i - x_j)^2 + \dots] \quad (5)$$

在三元系中,通过其 3 个子二元系计算三元系的计算,并基于三元系的实验数据,估出三元相互作用参数($L_{i,j,k}^\phi$),三元系的过剩自由能(${}^E G_m^\phi$)如下所示:

$${}^E G_m^\phi = x_i x_j L_{i,j}^\phi + x_j x_k L_{j,k}^\phi + x_i x_k L_{i,k}^\phi + x_i x_j x_k L_{i,j,k}^\phi \quad (6)$$

其中

$$L_{i,j}^\phi = {}^0L_{i,j}^\phi + {}^1L_{i,j}^\phi (x_i - x_j) + {}^2L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^2 + \dots + {}^nL_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^n \quad (7)$$

$$L_{i,j,k}^{\phi} = x_i^0 L_{i,j,k}^{\phi} + x_j^1 L_{i,j,k}^{\phi} + x_k^2 L_{i,j,k}^{\phi} \quad (8)$$

它们可以采用如下形式:

$${}^n L_{i,j}^{\phi} = {}^n a + {}^n b T + {}^n c T \ln T \quad (9)$$

$${}^n L_{i,j,k}^{\phi} = {}^n a' + {}^n b' T + {}^n c' T \ln T \quad (10)$$

式中: $L_{i,j}^{\phi}$ 、 $L_{j,k}^{\phi}$ 和 $L_{i,k}^{\phi}$ 表示二元相互作用参数; $L_{i,j,k}^{\phi}$ 表示三元相互作用参数。其中 ${}^n a$ 、 ${}^n b$ 、 ${}^n c$ 和 ${}^n a'$ 、 ${}^n b'$ 、 ${}^n c'$ 是本研究待优化的热力学参数。

${}^{\text{mag}} G^{\phi}$ 是磁性对 ϕ 相自由能的贡献部分, 本研究采用 HILLERT 和 JARL^[5]提出的磁性转变自由能模型, 可用如下多项式来表示:

$${}^{\text{mag}} G^{\phi} = RT \ln(\beta^{\phi} + 1) f(\tau^{\phi}) \quad (11)$$

式中: β^{ϕ} 是与总磁熵有关的量, 大多数情况下, 它等于每摩尔原子的玻尔磁矩; τ^{ϕ} 定义为 T/T_c^{ϕ} , T_c^{ϕ} 是 ϕ 相磁有序的临界温度, 对于铁磁性的相为居里温度 T_c , 对于反铁磁性的相为奈尔温度 T_N 。它们可分别表示为

$$T_c^{\phi} = {}^0 T_{c,A}^{\phi} x_A + {}^0 T_{c,B}^{\phi} x_B + x_A x_B L_{T_c}^{\phi} \quad (12)$$

$$\beta^{\phi} = {}^0 \beta_A^{\phi} x_A + {}^0 \beta_B^{\phi} x_B + x_A x_B L_{\beta}^{\phi} \quad (13)$$

式中: ${}^0 T_{c,A}^{\phi}$ 和 ${}^0 T_{c,B}^{\phi}$ 是纯组元 A 和 B 的居里温度; ${}^0 \beta_A^{\phi}$ 和 ${}^0 \beta_B^{\phi}$ 分别表示纯组元 A 和 B 的玻尔磁矩; $L_{T_c}^{\phi}$ 和 L_{β}^{ϕ} 为磁相互作用参数, 也是待优化的参数。

函数 $f(\tau^{\phi})$ 可用下面的式子表示:

$$f(\tau^{\phi}) = 1 - \frac{1}{D} \left[\frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \quad (14)$$

$$\tau \leq 1$$

$$f(\tau^{\phi}) = -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \tau > 1 \quad (15)$$

此处的 $D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{P} - 1 \right)$; P 表示结构参数,

在 FCC 相结构中取 0.28, 在 BCC 相结构中取 0.4。

本研究中, 液相的和端际固溶体相的摩尔自由能均采用上述亚正规溶体模型描述。

1.3 化学计量比化合物

对于 A-B 二元系中化学计量比化合物($A_a B_b$), 本

研究中将它划分为两个亚点阵, A 和 B 元素各占据其一。假设纯组元 A 和 B 分别以纯元素稳定相为参考态, 则 $A_a B_b$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能可以表示为

$$\Delta {}^0 G_f^{A_a B_b}(T) = G^{A_a B_b}(T) - a {}^0 G_A^{\text{Aref}}(T) - b {}^0 G_B^{\text{Bref}}(T) = a'' + b'' T + c'' T \ln T \quad (16)$$

式中的 a'' 、 b'' 和 c'' 的值可以基于实验数据优化得到。

1.4 金属间化合物溶体相

在某些体系中, 部分化合物具有一定的固溶度, 这类相的热力学模型可以用双亚点阵模型来描述。亚点阵模型首先是由 HILLERT 和 STAFANSSON^[6]于 1970 年提出的, 该模型是把溶体看成是由多个亚点阵组成, 固溶体的混合熵等于各亚点阵的混合熵之和。它主要用于处理合金体系中的化学计量比化合物、置换式固溶体、间隙式固溶体和离子溶体等。

经过 30 多年的发展, 亚点阵模型已经成为物理意义明确、普适性好且含有多个亚点阵的多组分溶体理论模型。其中由 Hillert 发展的双亚点阵(Two sublattice)模型具有较强的普适性。即把溶体看成由两类亚点阵组成的一种“化合物”, 用 $(M_1, M_2, \dots)_a(N_1, N_2, \dots)_c$ 表示, 这里 $(M_1, M_2, \dots)_a$ 是一个亚点阵, $(N_1, N_2, \dots)_c$ 是另一个亚点阵, a 和 c 是两个亚点阵的结点数的比例, 并认为 M 型原子与 N 型原子在各自亚点阵结点的分布是随机的。以模型 $(M_1, M_2)_a(N_1, N_2)_c$ 为例, 其摩尔 Gibbs 自由能表达式如下:

$$G_m = y_{M_1}^I y_{N_1}^{II} G_{M_1:N_1} + y_{M_1}^I y_{N_2}^{II} G_{M_1:N_2} + y_{M_2}^I y_{N_1}^{II} G_{M_2:N_1} + y_{M_2}^I y_{N_2}^{II} G_{M_2:N_2} + aRT(y_{M_1}^I \ln y_{M_1}^I + y_{M_2}^I \ln y_{M_2}^I) + cRT(y_{N_1}^{II} \ln y_{N_1}^{II} + y_{N_2}^{II} \ln y_{N_2}^{II}) + ay_{M_1}^I y_{M_2}^I \left[y_{N_1}^{II} \sum_n {}^n L_{M_1,M_2:N_1} (y_{M_1}^I - y_{M_2}^I)^n + y_{N_2}^{II} \sum_n {}^n L_{M_1,M_2:N_2} (y_{M_1}^I - y_{M_2}^I)^n \right] + cy_{N_1}^{II} y_{N_2}^{II} \left[y_{M_1}^I \sum_n {}^n L_{M_1:N_1,N_2} (y_{N_1}^{II} - y_{N_2}^{II})^n + y_{M_2}^I \sum_n {}^n L_{M_2:N_1,N_2} (y_{N_1}^{II} - y_{N_2}^{II})^n \right] \quad (17)$$

$G_{*:*}$ 表示当该相中第一个亚点阵被一种组元 M_1 或 M_2 占据, 第二个亚点阵被组元 N_1 或 N_2 占据时化合物的

Gibbs 自由能。 $L_{M_1, M_2, *}$, L_{*, N_1, N_2} 中的冒号用来分隔不同点阵中的元素, 逗号分隔同一亚点阵中相互作用的元素。 $L_{M_1, M_2, *}$ 表示当第一个亚点阵被组元 M_1 和 M_2 占据, 第二个亚点阵被组元 N_1 或 N_2 占据时第一个亚点阵中组元 M_1 和 M_2 之间的相互作用参数; L_{*, N_1, N_2} 表示当第一个亚点阵被组元 M_1 或 M_2 占据, 第二个亚点阵被组元 N_1 和 N_2 占据时, 第二个亚点阵中 N_1 和 N_2 组元之间的相互作用参数。其中, x_i 表示合金元素的摩尔分数, y_i^I 和 y_i^{II} 分别表示组元 M_1 或 M_2 在第一个亚点阵及 N_1 或 N_2 在第二个亚点阵中所占的摩尔分数。合金元素的摩尔分数与点阵分数满足: $x_{M_1} + x_{M_2} + x_{N_1} + x_{N_2} = 1$ 且 $y_{M_1}^I + y_{M_2}^I = y_{N_1}^{II} + y_{N_2}^{II} = 1$ 。

1.5 bcc(B2)有序相

本研究中的 bcc 相的无序-有序转变, 采用了 HILLERT^[6]发展的双亚点阵(Two sublattice)模型来描述 bcc(B2)的 Gibbs 自由能, 其摩尔 Gibbs 自由能表达式如下:

$$G_m = \sum_{s,I,II} y_i^s y_j^t {}^0G_{ij} + 0.5RT \sum_{s,I,II} y_i^s \ln y_i^s + {}^{\text{ex}}G_m \quad (18)$$

$${}^{\text{ex}}G_m = \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \sum_k y_i^I y_j^I y_k^{II} L_{i,j,k} + \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \sum_k y_i^{II} y_j^{II} y_k^I L_{ki,j} \quad (19)$$

$$L_{i,j,k} = L_{ki,j} = \sum_{m=0}^n {}^m L_{i,j,k} (y_i - y_j)^m \quad (20)$$

上述表达式中 y_i^s 为元素 i 在点阵 s 中的分数; y_i^t 为元素 i 在点阵 t 中的分数; ${}^0G_{ij}$ 项为化合物相的自由能表达式; $L_{i,j,k}$ 是温度依存的多项式, 其值为本研究要优化得到的参数。

表 1 铜基合金热力学数据库

Table 1 Thermodynamic database for Cu-base Alloy systems

System	Element(X)
Cu-X binary	Ag, Al, Au, B, Be, Bi, C, Co, Cr, Fe, In, Li, Mg, Mo, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Si, Sb, Sn, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr
Cu-Ni-X ternary	Nb, Fe, V, Al, Ag, Cr, B, Be, Mn, P, Pb, Sn, Si, Ti, Zn, Mo
Cu-Fe-X ternary	Al, C, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Si, Sn, V, Zn
Cu-Cr-X ternary	V, Ta, B, Ag, Fe, Ni, C, Co, Nb, P, Si, Sn, Ti, Zn, Zr, Mo
Cu-Co-X ternary	B, Ni, Mn, Nb, Fe, Si, Cr, Mo, V, Ta, W
Cu-Mo-X ternary	B, Ni, Nb, Fe, Si, Cr, Co, Er
Cu-W-X ternary	B, Ni, Nb, Mo, V, Si
Multicomponent	Cu-Ni-Cr-Sn-Zn-Fe-Si

2 铜基合金热力学数据库的建立

近年来, 本研究组在铜基合金相图的优化和热力学计算方面做了大量的研究工作^[7-10], 利用相图计算的 CALPHAD 方法, 结合相平衡和热力学性质的相关实验数据, 对 Cu-X 二元系以及 Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Co、Cu-Mo 和 Cu-W 基各三元系及铜基多元合金相图进行了热力学优化与计算, 建立了铜基合金的热力学数据库, 所包含的合金体系如表 1 所列。从表 1 可见, 该数据库包含了 Cu-X 二元系、重要的铜基三元合金系以及多元体系, 所含信息量庞大。本研究还采用合金法、扩散偶法、XRD 衍射技术、电子探针微区成分分析(EPMA)以及 DSC 差示扫描量热仪等方法获得包括一级相变和一些重要体系的有序-无序转变等的相平衡实验信息^[11-17], 例如, 在 Cu-Al^[15]、Cu-Sn^[16]和 Cu-Fe-Al^[17]体系中的 BCC 有序相的确定。从而保证了该热力学数据库建立在大量的实验信息的基础上。该数据库的热力学优化与计算工作是在 SUNDMAN 等^[1]开发的 Thermo-Calc 软件上完成的。其中液相和端际固溶体相的 Gibbs 自由能采用亚规则溶体模型来描述, 金属间化合物相和 BCC 有序相的 Gibbs 自由能采用亚点阵模型来描述, 而气相的 Gibbs 自由能采用理想气体模型来描述。液相热力学参数的评估主要依据相平衡的实验数据和液相混合焓、液相自由能、活度等热力学性质的实验数据, 而固相热力学参数的评估则主要依据于相平衡的实验信息和熵、焓等热力学性质的实验结果。计算结果与实验值取得了良好的一致性, 获得了合理地描述 Cu 基二元、三元系中各相自由能的热力学参数。目前该数据库可以为铜基合金的设计提供重要的基础理论参考, 如图 1 所示。

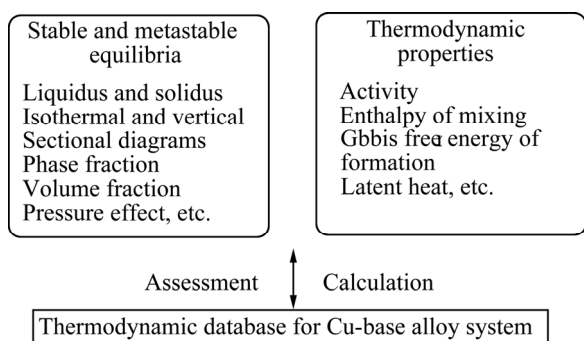


图 1 Cu 基合金热力学数据库的评估和应用

Fig.1 Outline of assessment and application of thermodynamic database of Cu-base alloy systems

3 铜基合金热力学数据库的应用

本研究组的最终目标是建立完善的铜基合金的热

力学设计系统, 达到高效地设计新型铜基合金的目的。目前所建立的铜基合金的热力学数据库可以提供相平衡及热力学性质等多种信息, 例如平衡和亚稳相图的计算、热力学性质(生成焓、Gibbs 自由能、活度、熵等)的计算、相分数与体积分数的计算等。该热力学数据库将作为铜基合金的热力学设计系统的重要组成部分, 为新型高性能铜基合金的设计提供高效的理论指导。

3.1 相图的热力学计算

3.1.1 二元相图的计算

本研究已经建立了较完整的铜基二元合金系相图的热力学数据库。利用该数据库, 计算的部分铜基二元系相图如图 2(a)~(d)所示。图 2(a)所示为 Cu-Fe 二元系相图的计算结果。从计算相图中可以看出, 在低温区域, Cu 和 Fe 的相互溶解度很小。而在高温区域, 存在着亚稳态液相的溶解度间隙(或两相分离)。图 2(b)

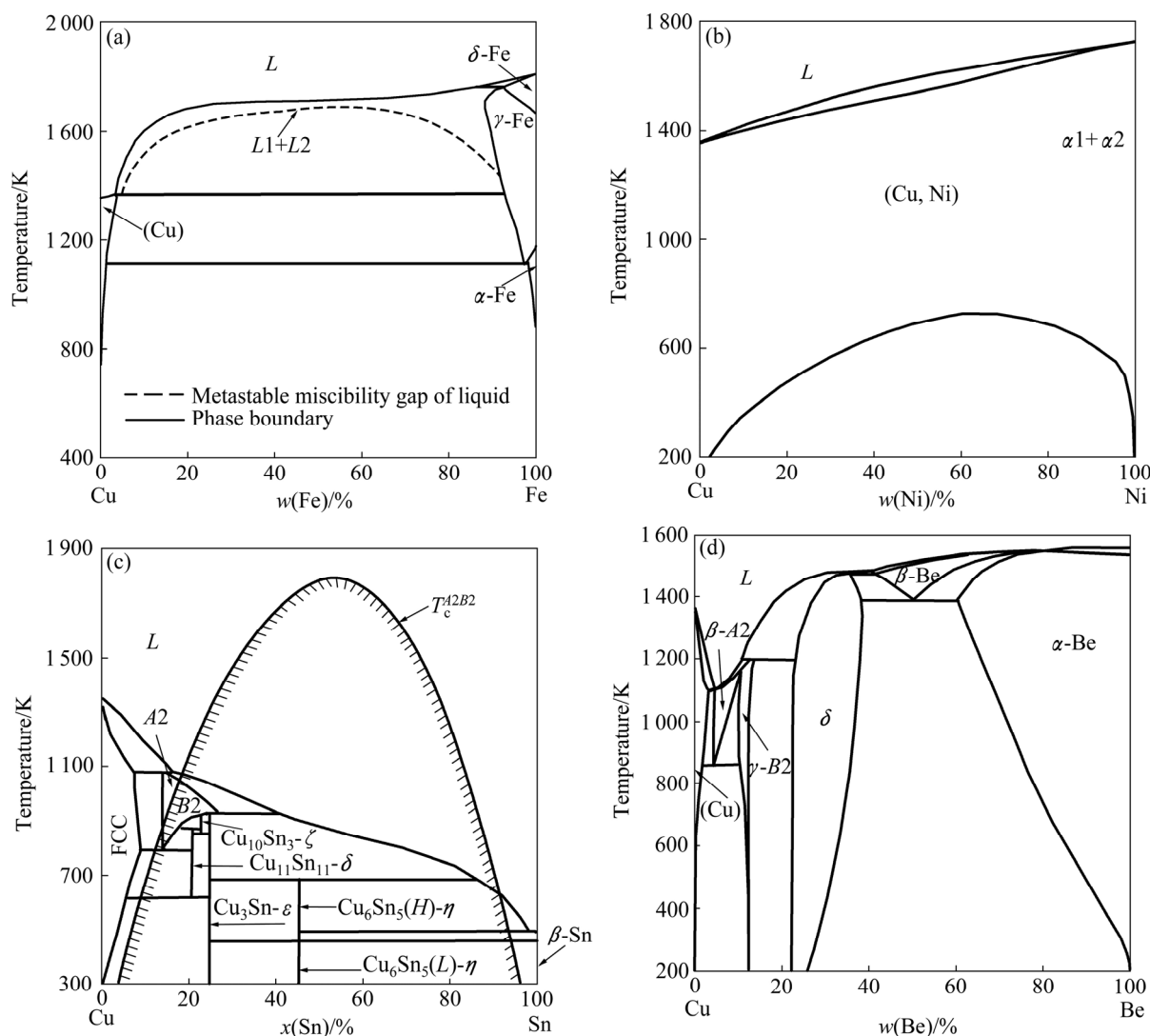


图 2 Cu-X 二元系的计算相图

Fig.2 Calculated phase diagram in Cu-X binary system

所示为 Cu-Ni 二元系的计算相图。从图 2(b)可以看出, 在全成分范围内, Cu 和 Ni 能形成连续固溶体, 并在低温区域存在着 FCC 相的溶解度间隙。图 2(c)所示为 Cu-Sn 二元系的计算相图, 该体系中存在 BCC 相(β 相)的有序-无序转变以及多个线性化合物相, 这些复杂的相平衡关系同样可以实现精确计算。图 2(d)所示为 Cu-Be 二元系相图的计算结果。从图 2(d)中可以看出, 随着温度的降低, Be 在 FCC(Cu)中的固溶度减小, 富铜侧的 $\gamma(B2)$ 相为 BCC 有序相, 在高温区存在 $\beta(A2)+\gamma(B2)$ 相的两相平衡区域, 在低温区存在着 FCC(Cu)+ $\gamma(B2)$ 相的两相区。

3.1.2 三元相图的计算

利用铜基合金热力学数据库, 计算的部分铜基三元系相图如图 3 所示。图 3(a)~(d)所示为计算的 Cu-Fe-(Cr, Co, V, Ni) 各三元系在 1 473 K 时的等温截

面相图与实验数据的比较。可以看出, 计算结果与实验结果符合的很好。图 4(a)~(b)所示为 Cu-Fe-(Co, Mo) 各三元系纵截面相图的计算结果, 计算结果很好地再现了亚稳液相的溶解度间隙的实验结果。图 5 所示为 Cu-Fe-(Co, Mn, V) 各三元系中稳定和亚稳液相的溶解度间隙的计算结果。这些信息为利用液相的溶解度间隙设计和制备新型的铜基合金提供重要的理论指导。

3.2 铜基合金热力学数据库的应用

3.2.1 铜基合金的固溶度的计算

铍青铜合金是典型的析出强化型铜合金, 具有良好的导电导热性能、较高的强度以及较好的机械加工性能, 可以广泛应用于电子材料、控制轴承、电器材料零件以及焊接材料设备等领域。由于铍的氧化物具有毒性, 为了减少工业铍青铜合金中铍的含量, 通过

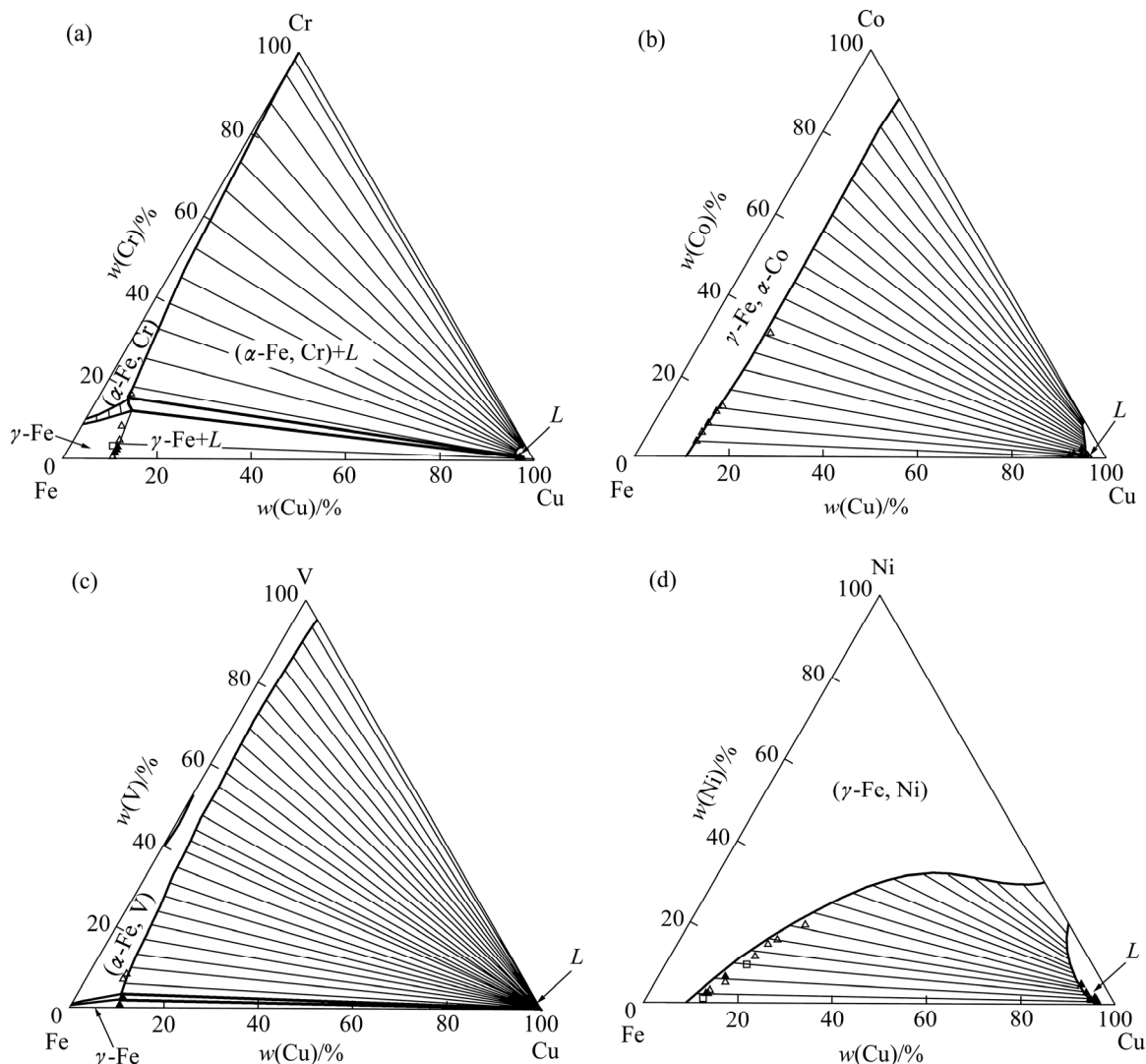


图 3 计算的 Cu-Fe-Cr, Cu-Fe-Co, Cu-Fe-V 和 Cu-Fe-Ni 三元系在 1 473 K 时的等温截面相图

Fig.3 Calculated isothermal section diagrams at 1 473 K for Cu-Fe-Cr(a), Cu-Fe-Co(b), Cu-Fe-V(c) and Cu-Fe-Ni(d) systems

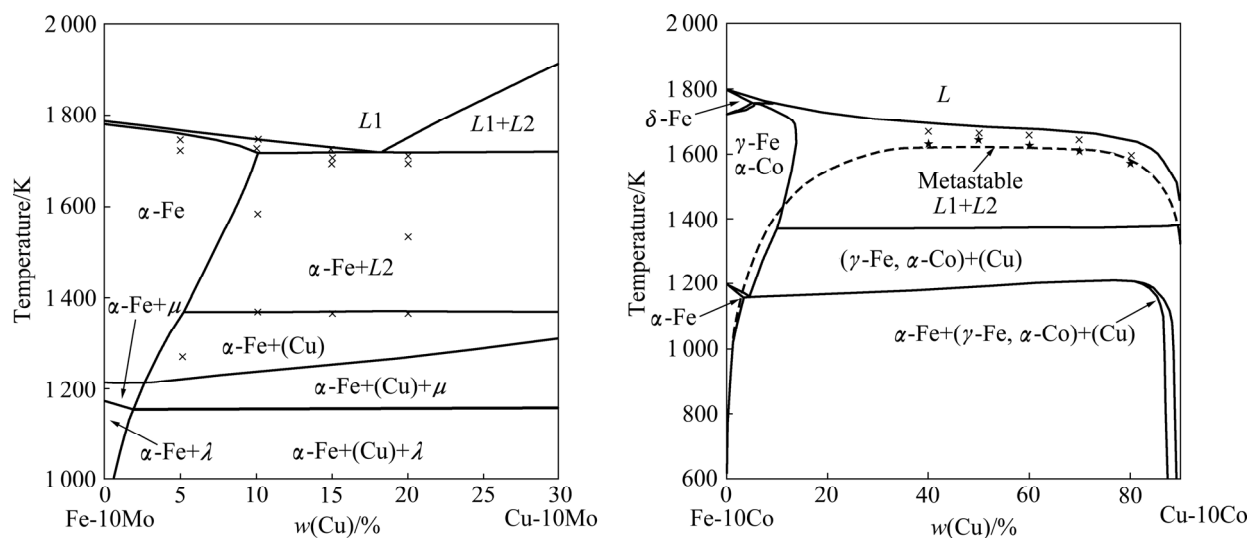


图 4 Fe-Cu-Mo 三元系纵截面相图的计算结果

Fig.4 Calculated results of vertical section diagrams including stable and metastable miscibility gaps of liquid phase in Fe-Cu-Mo and Fe-Cu-Co systems: (a) 10%Mo; (b) 10%Co

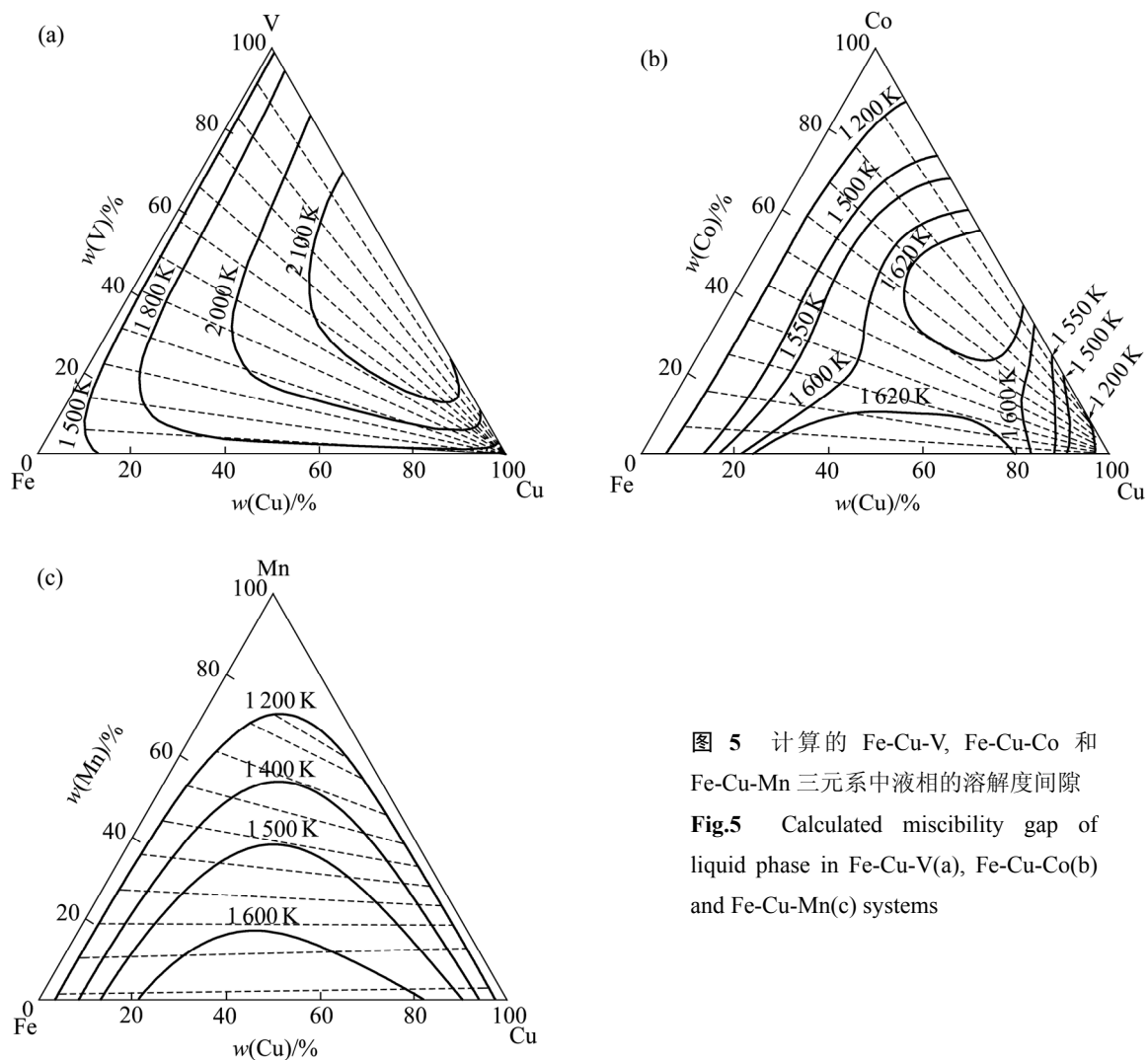


图 5 计算的 Fe-Cu-V, Fe-Cu-Co 和 Fe-Cu-Mn 三元系中液相的溶解度间隙

Fig.5 Calculated miscibility gap of liquid phase in Fe-Cu-V(a), Fe-Cu-Co(b) and Fe-Cu-Mn(c) systems

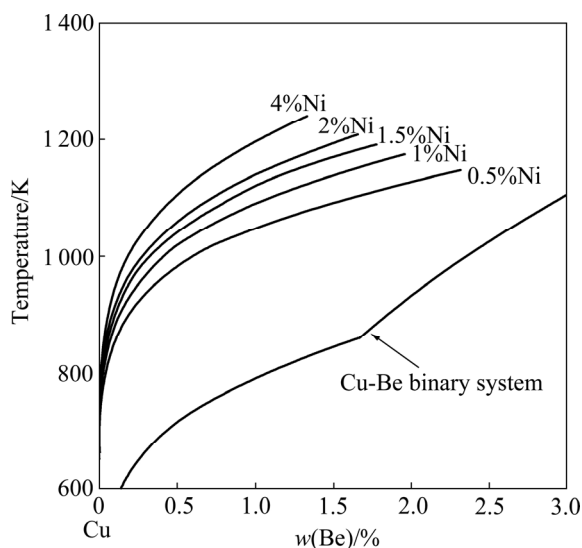


图6 计算的 Cu-Ni-Be 三元体系中 FCC(Cu) 的固溶度曲线
Fig.6 Calculated solubility line of FCC(Cu) in Cu-Ni-Be system

少量添加合金元素来减小 Be 在 FCC(Cu) 中的固溶度, 增加 γ (B2) 相的析出量以提高铍青铜合金的强度是铍青铜合金设计的主要方向。图 6 所示为 Ni 添加量对 Be 在 FCC(Cu) 相中的固溶度的影响。通过与 Cu-Be 二元相图中的固溶度线相比可知, 在 FCC(Cu) 相中, 随着 Ni 含量的增加, Be 在 Cu 中的固溶度急剧减少, 表明少量 Be 和 Ni 的复合添加可能在 Cu-Be-Ni 三元系中获得更显著的析出强化效果。

3.2.2 Cu-Ni 基合金中 FCC 相的溶解度间隙的计算

FCC 相的失稳分解型铜合金也是新型高强铜合金实用材料的重点研究对象, 因此, 正确地把握合金元素对溶解度间隙的影响对于失稳分解型铜合金的组织设计是非常必要的。目前在工业中应用的有 Cu-30Ni-2.8Cr 合金^[18], 将该合金在 900~1 000 °C 保温, 然后在 450~760 °C 温度区间慢冷, 可以得到 FCC 相的失稳分解组织及最佳的综合性能。此外, Cu-Ni-Sn 三元系中也存在着 FCC 相的失稳分解反应, 但由于反应温度低, 基于实验测定很难准确地确定其相边界。基于本研究中的热力学数据库, 可以很容易地计算出 FCC 相的溶解度间隙, 其计算结果如图 7 所示。由图 7 可见, 随着 Sn 的添加量的增加, FCC 相的溶解度间隙的温度表示出有明显的上升, 表明可以在更高温度下获得 FCC 相的失稳分解组织。

3.2.3 核/壳结构铜铁复合粉体的设计与制备

目前, 铜及铜合金粉末的产量仅次于铁粉、铝粉, 主要用于粉末冶金制品、金刚石工具、电碳、颜料等

行业, 在工业生产中发挥着重要作用。铁、铜粉的烧结体和铁、铜、石墨的混合粉末烧结体被广泛应用于汽车、电子和工业机械领域。但是由于石墨和铜粉的膨胀而带来体积空间的变化以及铁和铜的润湿性不好, 导致了烧结体的成分偏析和组织不均匀性等问题^[19]。近年来, 本文作者巧妙地利用液相溶解度间隙的性质, 利用雾化法制粉工艺(粉体内外存在温度梯度而导致液相界面能的差别作为驱动力), 在通常重力场的条件下, 不需要任何复合工艺, 在世界上率先制备出具有核/壳结构的铜铁复合粉体^[20]。

图 8 所示为通过利用热力学数据库计算的 (Fe-7.2Cr)-(Cu-7.2Cr) 的纵截面相图, 图中可见存在着稳定的液相的溶解度间隙。图 9 所示为 Cu-32.4Fe-7.2Cr-0.4C(质量分数, %) 合金的核/壳结构粉末的微观组织。该复合粉体具有以富(Fe-Cr)为核, 以富铜为壳的复合结构, 可以有效地避免铁铜粉末烧结体和铁、铜、石墨混合粉烧结体的组织不均匀性。由于富铜相具有较高的导电和导热性能, 而富 Fe 相具有较高的强度和硬度, 因此, 该类复合粉的烧结体可兼有高强高导性能。

3.2.4 高性能铜基合金的相组成设计

铜合金的相组成与合金的性能密切相关, 因此, 通过计算铜基合金在温度变化过程中相分数的变化以实现铜合金的组织设计。代表性实用合金 Cu-9Ni-2.3Sn(质量分数, %) 的相分数与温度的关系的计算结果如图 10 所示。由图 10 可看出, 随着温度的降低, Ni₃Sn 化合物相开始析出, 在更低的温度条件

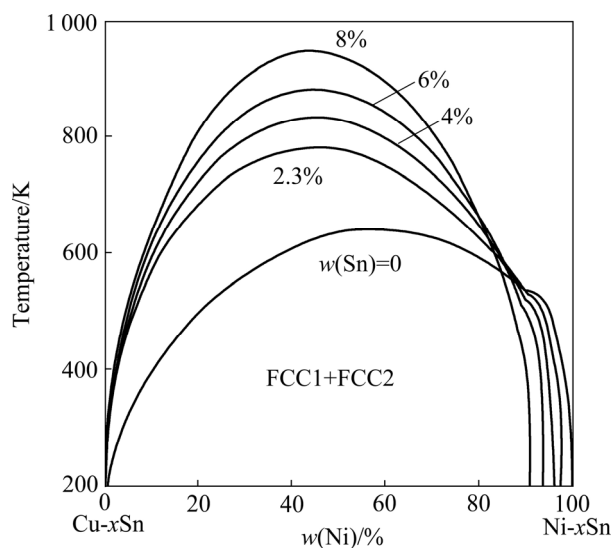


图7 计算的 Cu-Ni-Sn 体系中 FCC 相的溶解度间隙
Fig.7 Calculated metastable miscibility gap of FCC phase in Cu-Ni-Sn system

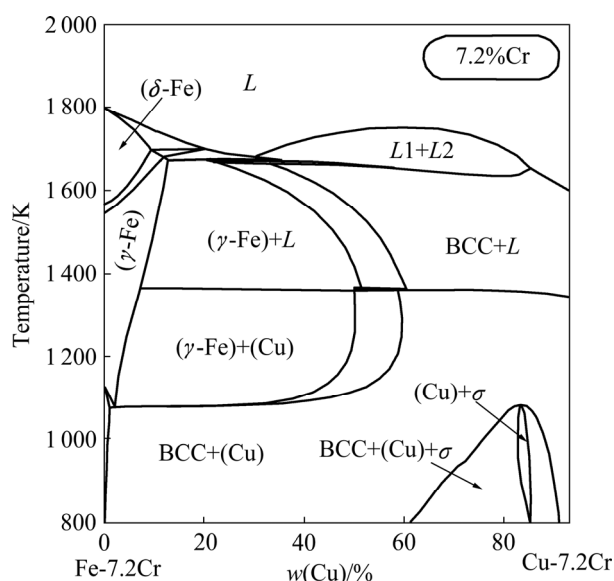


图 8 计算的 Cu-Fe-Cr 三元系纵截面相图

Fig.8 Calculated vertical section diagram of Cu-Fe-Cr system

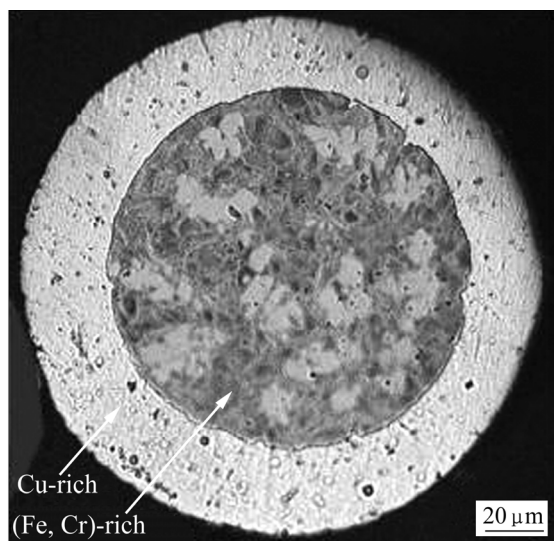


图 9 Cu-32.4Fe-7.2Cr-0.4C 合金粉末的微观组织

Fig.9 Microstructure of Cu-32.4Fe-7.2Cr-0.4C alloy powder

下, 将出现 FCC 相的溶解度间隙。图 11 所示为 Cu-3Ni-0.7Si(质量分数, %) 合金的相分数随温度变化的计算结果, 其低温组织由 FCC 相和少量的 Ni_5Si_2 、 Ni_2Si 化合物组成。这些信息对析出强化型合金的组织设计有着重要的参考价值。

3.2.5 Cu 基板与焊料间溶解反应的速度预测

在半导体电子封装中, 基板与焊料之间发生的溶解反应, 对于器件的可靠性来说是非常重要的。而该问题可以通过 DICTRA 软件^[21], 基于扩散动力学理论, 预测其溶解的过程。例如, 将 Cu/Sn 扩散偶在 250 °C 下保温, 通过动力学计算, 可以模拟铜在溶化的 Sn

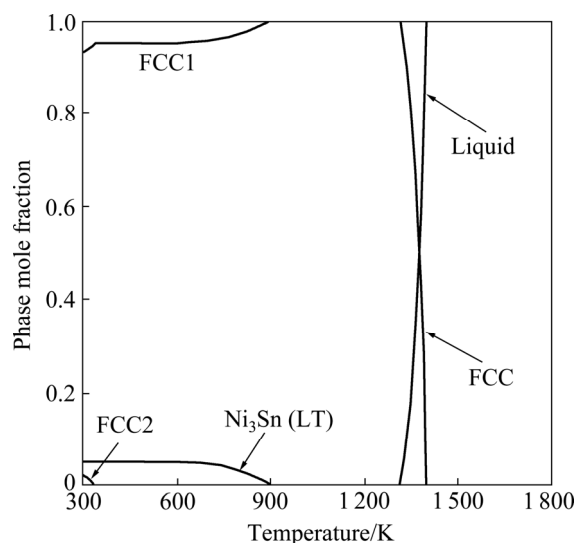


图 10 Cu-9Ni-2.3Sn 合金的相分数的计算结果

Fig.10 Calculated results of phase mole fraction of Cu-9Ni-2.3Sn alloy

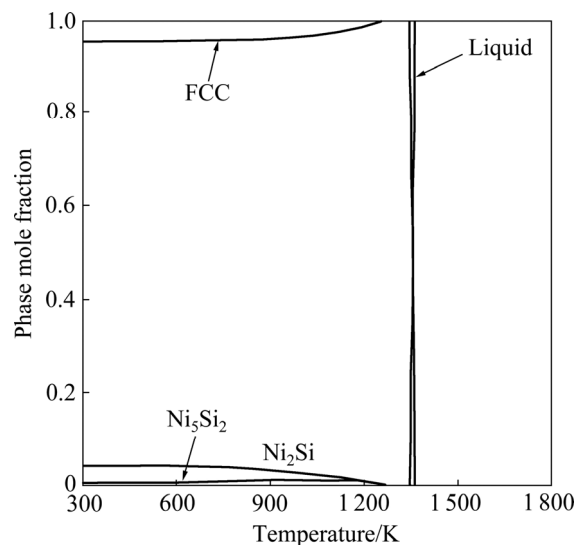


图 11 Cu-3Ni-0.7Si 合金相分数的计算结果

Fig.11 Calculated results of phase mole fraction of Cu-3Ni-0.7Si system in Cu-Ni-Si system

中的溶解扩散行为。图 12(a)所示为铜在液相 Sn 中随时间增加浓度变化的计算结果。从图 12(a)中可看出, 热处理时间为 500 s 时, 液相浓度几乎达到平衡位置。图 12(b)所示为 FCC(Cu)/液相(Sn)的界面在不同时间的位置和移动速度。结果表明: 在扩散的初始阶段, 铜快速溶解到液相(Sn)中, 铜分解的速度随时间的增加而下降, Cu/Sn 界面快速向铜侧移动。这些信息为电子封装中焊接工艺的制定提供理论指导。

3.2.6 核/壳结构无铅焊接球的设计

随着电子产品和半导体器件向小型化和高密度化

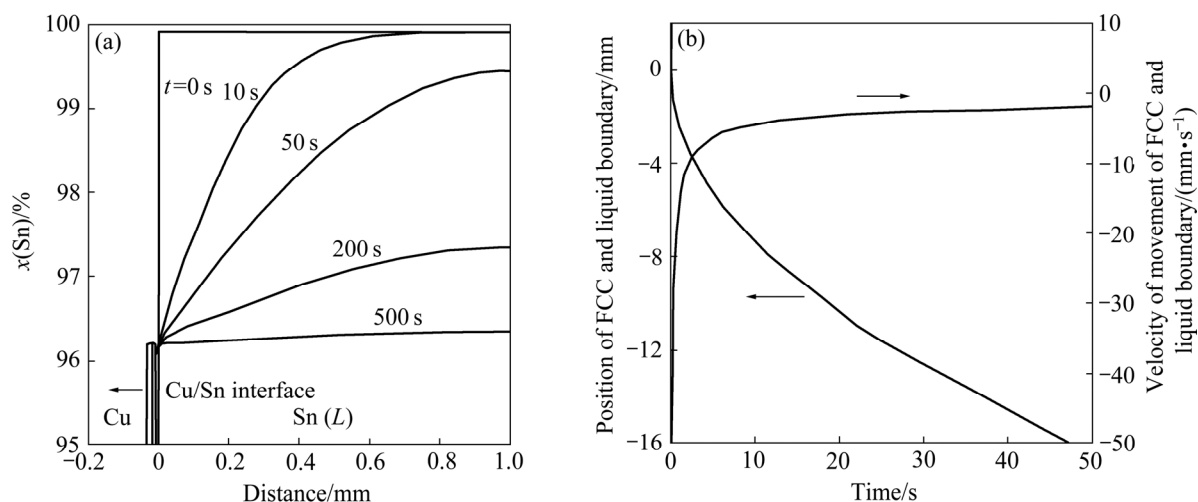


图 12 铜在锡中扩散的计算结果

Fig.12 Dissolution behavior of Cu in molten Sn: (a) Concentration change of liquid phase; (b) Movement velocity and position of fcc and liquid boundary

发展, 电子行业对封装技术的要求也越来越高。近年来, (Ball grid array, BAG)封装方法已经成为封装互连技术的主流。与一般的封装技术相比, BAG 封装技术具有更高的输入/输出终端密度、更小的台面面积和更高的可靠性等优点^[22], 这对于焊接材料本身提出了更高的要求。一般 BAG 用的焊接球是通过雾化制粉的方法制备的 Sn 基材料, 虽然具有较好的焊接性能, 但导电、导热等性能还有待进一步的提高。而且目前无铅焊接球大部分依赖国外进口, 没有我国自主知识产权。为此, 研发新的复合粉体并制备成焊接性能优良的焊接材料是电子封装领域急需解决的问题。

近年来, 作者通过利用铜基合金的热力学数据库来设计和制备核/壳结构低熔点无铅焊接球^[20]。图 13 所示为 Cu-15Sn-50Bi(质量分数, %)合金粉末的微观组织。该粉体的组织具有以富 Cu-Sn 相为核心, 以富 Sn-Bi 相为壳的结构特点。目前工业上应用的低熔点焊接球的尺寸通常为 700 μm , 但是工业上需要的尺寸在 100 μm 以下的微焊接球却很难用传统的制备方法获得。本研究中(见图 13)的复合粉体的尺寸在 80 μm 左右, 可以预见该类复合粉体在未来的微焊接领域具有良好的应用前景。

3.2.7 Sn-Bi-Cu 复合粉焊膏

通过调节雾化制粉工艺, 在 Sn-Bi-Cu 合金系中也可以制备出高熔点的富(Cu, Sn)相弥散型颗粒分布在低熔点的富(Bi, Sn)相的基体上的弥散型复合粉体。该类复合粉体中的低熔点富(Bi, Sn)相, 主要分布在复合

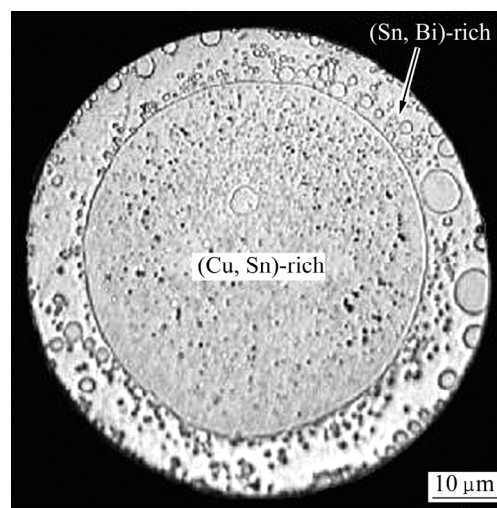


图 13 Cu-15Sn-50Bi 合金核/壳复合粉体的组织

Fig.13 Microstructure of core and shell of Cu-15Sn-50Bi alloy powder

粉的外部, 熔点在 138.1 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 可在较低的焊接温度下熔化将元器件焊接起来。高熔点的富(Cu, Sn)相, 主要分布在复合粉的内部, 熔点在 587.1 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 在焊接温度下不熔化, 起导电和导热作用。本研究组制备了 Sn-Bi-Cu 复合粉体(核/壳结构的复合粉(见图 13)和弥散型复合粉的比例控制在一定范围内)并研发出与其相匹配的助焊剂制成焊膏, 焊膏在较低的焊接温度下流动性良好。图 14 所示为 Sn-Bi-Cu 复合粉焊膏的大焊盘焊点、小焊盘焊点和 BGA 焊点的形貌。通过中试研究结果表明, Sn-Bi-Cu 复合粉焊膏在 LED

封装、BGA 封装、Flip Chip 封装中, 焊后效果良好, 有望实现实用化。

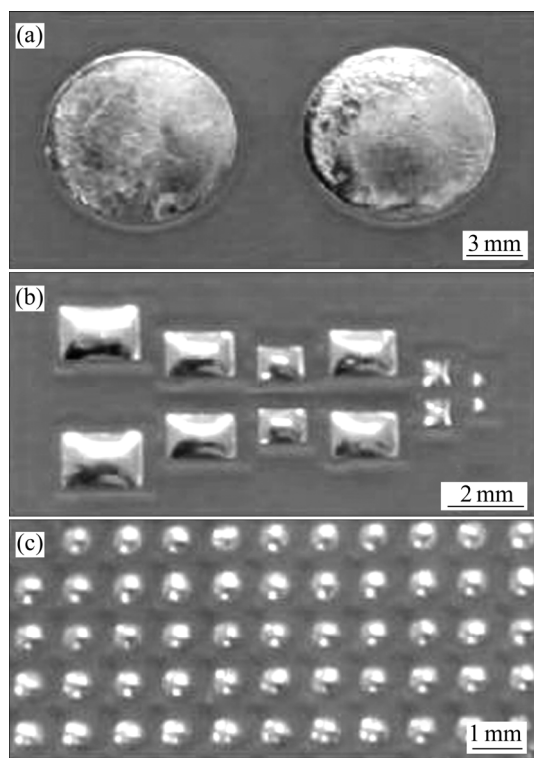


图 14 Sn-Bi-Cu 复合粉焊膏的大焊盘焊点、小焊盘焊点和 BGA 焊点形貌图

Fig.14 Morphologies of big pad(a), small pad(b) and BGA welding spot(c)

4 结论

本研究利用 CALPHAD 方法, 建立了 Cu-X 二元系以及 Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Co、Cu-Mo 和 Cu-W 基各三元系相图的热力学数据库。该数据库是新型铜基合金成分和组织设计的重要工具, 将为新型铜基合金的研发提供高效的理论指导。

REFERENCES

- [1] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSON J O. The Thermo-Calc databank system[J]. CALPHAD, 1985, 9(2): 153-190.
- [2] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide[M]. Oxford, UK: Pergamon, 1998.
- [3] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements[J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317-425.

- [4] REDLICH O, KISTER A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. Industr Eng Chem, 1948, (40): 345-348.
- [5] HILLERT M, JARL M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals[J]. CALPHAD, 1978, 2: 227-238.
- [6] HILLERT M, STAFANSSON L I. The regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts[J]. Acta Chem Scand, 1970, 24: 3618-3626.
- [7] OHNUMA I, LIU X J, OHTANI H, ISHIDA K. Thermodynamic database for phase diagrams in micro-soldering alloys[J]. Journal of Electronic Materials Mater, 1999, 28(11): 1163-1171.
- [8] LIU X J, WANG C P, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Thermodynamic assessment of the phase diagrams of the Cu-Sb and Sb-Zn systems[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21(5): 432-442.
- [9] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Thermodynamic database of the phase diagrams in Cu-Fe base ternary systems[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2004, 25(4): 320-328.
- [10] WANG C P, LIU X J, JIANG M, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Thermodynamic database of the phase diagrams in copper base alloy systems[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2/4): 256-260.
- [11] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase equilibria in Fe-Cu-X (X: Co, Cr, Si, V) ternary systems[J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23(3): 236-245.
- [12] LIU X J, WANG C P, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase stability among the α (A1), β (A2), and γ (D83) phases in the Cu-Al-X system[J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22(4): 431-438.
- [13] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Pb system[J]. CALPHAD, 2000, 24(2): 149-167.
- [14] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K, HAO S M. Phase equilibria in the Cu-Fe-Mo and Cu-Fe-Nb systems[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21(1): 54-62.
- [15] LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 264(1/2):201-208.
- [16] LIU X J, WANG C P, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(6):1641-1654.
- [17] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, HAO S M, ISHIDA K. Ordering and phase separation of the bcc phase in the Fe-Cu-Al system[J]. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1998, 89(12): 828-835.
- [18] 刘平, 任风章, 贾淑果. 铜合金及其应用[M]. 北京: 化学出版社, 2007: 24-25.

LIU Ping, REN Feng-zhang, JIA Shu-guo. Copper base alloys

- and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 24–25.
- [19] JAMIL S J, CHADWICK G A. Investigation and analysis of liquid phase sintering of Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts[J]. Powder Metall., 1985, 28(2): 65–71.
- [20] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure[J]. Science, 2002, 297(5583): 990–993.
- [21] ANDESSON J O, HOGLUND L, JONSSON B, AGREN J. Fundamental and application of ternary diffusion[M]. New York: Pergamon Press, 1990: 153–163.
- [22] BRADLEY E, BAERJI K. Effect of PCB finish on the reliability and wettability of ball grid array packages[J]. IEEE Trans Comp Packaging Manuf Technol B, 1996, 19(2): 320–330.
- (编辑 李艳红)

刘兴军教授简介

刘兴军, 1962 年 3 月出生, 教授, 博士, 博士生导师。现为厦门大学材学院院长, 厦门大学材料设计与应用工程研究中心主任, 厦门市高性能金属材料重点实验室主任, 福建省闽江学者特聘教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者。1994 年 10 月国家教委公派、享受日本文部省奖学金赴日本东北大学攻读博士学位, 1998 年获得日本东北大学工学博士学位, 1998 年 4 月至 2000 年 3 月任日本通商产业省重点项目主查、首席研究员, 2000 年 4 月至 2004 年 12 月任日本东北大学助(副)教授。